

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 297/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/28042 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. December 1994 (08.12.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01591		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmelddatum: 17. Mai 1994 (17.05.94)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 43 17 655.0 27. Mai 1993 (27.05.93) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Salinenstrasse 103, D-67098 Bad Duerkheim (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-67316 Carlsberg (DE). MUELLER, Patrik [DE/DE]; Johanniskreuzer Strasse 67, D-67661 Kaiserslautern (DE). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; Friedelsheimer Strasse 12, D-67098 Bad Duerkheim (DE). SCHWEIER, Guenther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: MULTIPHASE BLOCK COPOLYMERS OF PROPYLENE			
(54) Bezeichnung: MEHRPHASIGE BLOCKCOPOLYMERISATE DES PROPYLENS			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns multiphase propylene block copolymers made from (a) a propylene polymer including 0 to 5 % by wt. of other, C₂-C₁₀, alk-1-enes and (b) a copolymer of propylene with 5 to 98 % wt. of other, C₂-C₁₀, alk-1-enes, the multiphase block copolymers having a melting point below 155 °C and a stiffness (G modulus) which meets the following condition (I): G-Modul > 800.M_a/M_{co}, in which M_a is the quantity of the propylene polymer (a) and M_{co} is the quantity of the multiphase block copolymer. Such multiphase block copolymers can be obtained in particular by polymerization in the presence of metallocene-containing catalyst systems.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens, aus a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene, b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene, wobei die mehrphasigen Blockcopolymerisate einen Schmelzpunkt von weniger als 155 °C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht: G-Modul > 800.M_a/M_{co}, worin M_a für die Menge des Propylengemischs a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht. Die mehrphasigen Blockcopolymerisate sind insbesondere erhältlich durch Polymerisation mit Hilfe von metallocenhaltigen Katalysatorsystemen.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens, aus

10 a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer C_2-C_{10} -Alk-1-ene,

b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-% weiterer C_2-C_{10} -Alk-1-ene,

15 wobei die mehrphasigen Blockcopolymerisate einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

20
$$G\text{-Modul} > 800 \cdot \frac{M_a}{M_{co}} \quad (I)$$

worin M_a für die Menge des Propylenpolymerisats a)
und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht.

25

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisaten als wesentliche Komponente.

Mehrphasige Blockcopolymerisate finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in weiten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Fahrzeugbau, bei der Herstellung schlagzähmodifizierter Ge-35 brauchsgegenstände wie Hartschalenkoffer oder Kunststoffvorratsgefäßen sowie zur Herstellung von Bürofolien.

Aus der DE-A 38 27 565 und der DE-A 40 01 157 sind Copolymerisate auf der Basis von Propylen und Ethylen bekannt, die mit Titan-40 Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Diese Copolymerisate weisen jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung auf, die aus verarbeitungstechnischen Gründen unerwünscht ist. Weiterhin zeichnen sich die aus diesen Offenlegungsschriften bekannten Copolymerisate insbesondere dann durch nicht mehr voll befriedigende mechanische Eigenschaften aus, wenn ihre Schmelzpunkte deutlich verringert sind.

Die EP-A 433 990 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymerisaten des Propylens, wobei zur Polymerisation ein Metallocenkatalysator verwendet wurde und in der ersten Stufe des zweistufigen Verfahrens ein kristallines Propylenpolymer in 5 flüssigem Monomeren hergestellt wurde. Die darin beschriebenen Blockcopolymerisate weisen insbesondere eine gute Tieftemperaturschlagzähigkeit auf.

Aus der DE-A 41 30 429 ist ein Verfahren zur Herstellung von 10 mehrphasigen Blockcopolymerisaten des Propylens mit Hilfe von Metallocenkatalysatorsystemen bekannt, welches zu Blockcopolymerisaten mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften führt. Für einige Anwendungsbereiche ist jedoch die mechanische Formbeständigkeit der bisher bekannten Copolymerisate des Propylens nicht immer ausreichend hoch. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn derartige Copolymerisate einen niedrigen Schmelzpunkt 15 aufweisen, wodurch sie leichter verarbeitbar sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den 20 geschilderten Nachteilen abzuholen und neue Copolymerisate des Propylens zu entwickeln, die sich u.a. durch eine hohe mechanische Formbeständigkeit bei gleichzeitig leichter Verarbeitbarkeit auszeichnen.

25 Demgemäß wurden die eingangs definierten mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens gefunden.

Diese bestehen aus einem Polymerisat des Propylens a) mit 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere mit 0 bis 3 Gew.-% weiterer 30 C₂-C₁₀-Alk-1-ene und aus einem Copolymerisat des Propylens b) mit 5 bis 98 Gew.-%, insbesondere mit 10 bis 96 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene. Besonders bevorzugte Blockcopolymerisate des Propylens enthalten als Polymerisat a) ein Propylenhomopolymerisat und als Copolymerisat b) ein Copolymerisat des Propylens 35 mit 15 bis 95 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene. Unter der Bezeichnung C₂-C₁₀-Alk-1-ene sollen dabei insbesondere C₂-C₈-Alk-1-ene wie beispielsweise Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie Gemische aus mehreren dieser Alk-1-ene verstanden werden. Bevorzugte C₂-C₁₀-Alk-1-ene sind 40 Ethylen und But-1-en sowie Gemische aus beiden Alk-1-enen.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate auch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Copolymerisaten des Propylens b) bestehen, wobei sich diese sowohl in bezug 45 auf den Gehalt des einpolymerisierten C₂-C₁₀-Alk-1-ens als auch in bezug auf die Art des einpolymerisierten C₂-C₁₀-Alk-1-ens unter-

scheiden können. Bevorzugt sind jedoch zweiphasige Blockcopolymerisate mit einem Copolymerisat b).

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate weisen 5 einen Schmelzflußindex von 0,1 bis 100 g/10 min, insbesondere von 0,5 bis 50 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg auf. Der Schmelzflußindex entspricht dabei derjenigen Menge an Polymerisat in Gramm, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 10 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate aus 20 bis 98 Gew.-%, insbesondere aus 50 bis 15 90 Gew.-% des Polymerisats a) und aus 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere aus 10 bis 50 Gew.-% des oder der Copolymerisate b).

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens sind weiterhin charakterisiert durch einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C, insbesondere von weniger als 150°C und eine 20 Steifigkeit (G-Modul), welche der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

$$G\text{-Modul} > 800 \cdot \frac{M_a}{M_{co}} \quad (I)$$

25

wobei M_a für die Menge des Propylenpolymerisats a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht. Die Bezeichnung Menge bezieht sich dabei auf die Gewichtsmenge des Polymerisats a) bzw. des Blockcopolymerisats. Unter der Bezeichnung 30 mehrphasiges Blockcopolymerisat soll dabei das Gesamtpolymerisat bestehend aus dem Propylenpolymerisat a) und dem Copolymerisat b) verstanden werden.

Der Schmelzpunkt des mehrphasigen Blockcopolymerisate wird dabei 35 mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt, die Steifigkeit nach DIN 53 455. Die hierbei angewandten Prüfungsverfahren sind dem durchschnittlichen Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens können unter Umständen neben üblichen Additiven noch pro 40 100 Gew.-Teile des mehrphasigen Blockcopolymerisats 0,01 bis 5 Gew.-Teile, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-Teile eines Nukleierungsmittels enthalten. Übliche Nukleierungsmittel sind dabei u.a. mineralische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kao- 45 lin, organische Verbindungen wie Mono- und Polycarbonsäuren sowie deren Salze, Polymerisate wie Ethylen-Acrylester-Copolymerisate, ferner Salze von Diestern der Phosphorsäure. Als besonders bevor-

zugtes. Nukleierungsmittel wird Dibenzylidensorbitol oder eines seiner C₁-C₈-alkylsubstituierten Derivate verwendet. Die Nukleierungsmittel werden den erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisaten in üblichen Mischvorrichtungen, beispielsweise in Trommelmischern, Mühlen, Extrudern, Walzwerken oder Knetern beigemengt.

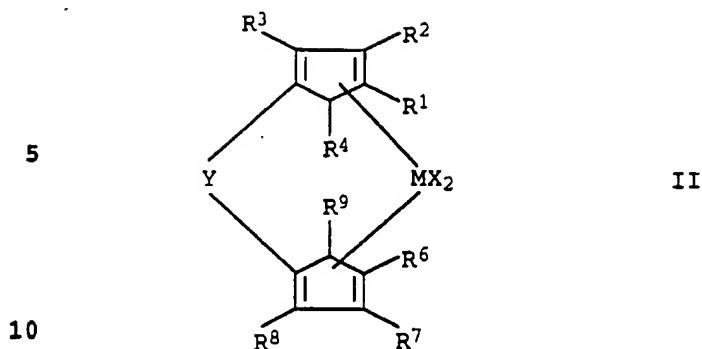
Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate sind erhältlich durch mehrstufige Polymerisation, wobei man bevorzugt zunächst in einer ersten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene, polymerisiert und dem daraus erhältlichen Polymerisat a) anschließend in einer zweiten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken von 1 bis 300 bar ein Gemisch aus Propylen und weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen hinzupolymerisiert. Besonders bevorzugte Polymerisationsbedingungen sind dabei in beiden Polymerisationsstufen Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C und Drücke im Bereich von 5 bis 150 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Emulsion, in Suspension, in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 90°C, und Drücken im Bereich von 5 bis 40 bar, bevorzugt 15 bis 35 bar.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate eingesetzten Katalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile u.a. Metallocenkomplexe von Metallen der IV. 30 und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C₁- bis C₁₀-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann.

Besonders geeignete Metallocenkomplexe lassen sich durch folgende allgemeine Formel II kennzeichnen:

5



II

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

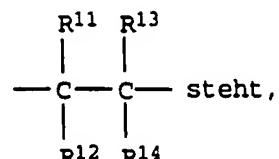
20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁵,

25 wobei R⁵ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

30 35 R¹ bis R⁴ und R⁶ bis R⁹ Wasserstoff, C₁ bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits C₁- bis C₁₀-Alkyle als Substituenten tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufwesende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁰)₃ mit

35 R¹⁰ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

40 Y für R¹¹R¹²Z < oder



45 wobei Z Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

$R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können.

5

Von den Verbindungen der Formel II sind diejenigen besonders geeignet, in denen

10 R^1 und R^6 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,

15 R^4 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

20 R^2, R^3, R^7 und R^8 die Bedeutung R^3 und R^8 C_1 bis C_4 -Alkyl R^2 und R^7 Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^7 und R^8 gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

25 R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl,

M für Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor stehen.

30 Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

35 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,

40 Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-hafniumdichlorid,
Dimethylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

zirkoniumdichlorid,

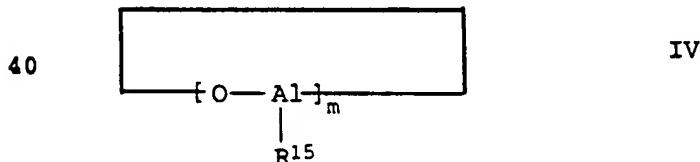
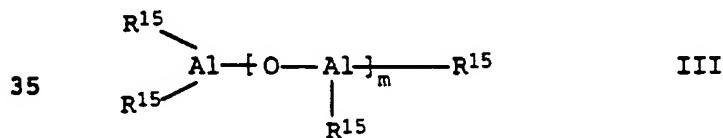
45 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 dimethylzirkonium,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 10 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 und
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

15 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich
 bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend
 substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Haloge-
 niden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
 bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren
 20 sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989),
 359-370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vor-
 liegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 beschrieben
 25 wird.

Neben den Metallocenkomplexen enthalten die zur Herstellung der
 erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate eingesetzten Katalysatorsy-
 steme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen. Geeignet sind
 30 beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen
 der allgemeinen Formeln III oder IV



45 wobei R¹⁵ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl- oder
 Ethylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30,
 bevorzugt 10 bis 25, steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch 10 mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die 15 oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 20 bis 10⁴:1, liegt.

Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden übliche aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 25 C-Atomen, insbesondere Xyole und Toluol sowie deren Mischungen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn ein geträgertes Katalysatorsystem eingesetzt wird. 30 Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind im wesentlichen Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Vorzugsweise 35 weisen die Träger einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 µm auf, insbesondere von 30 bis 80 µm. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

Bei einem besonders bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens 40 stellt man zuerst das Trägermaterial für den Katalysator her, dann erfolgt die Herstellung des geträgerten Katalysatorkomplexes und anschließend die Polymerisation.

Bei der Herstellung des Trägermaterials hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die feuchten Kieselgele in Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise in Heptan, zu suspendieren und mit Trialkylalu-

minium, vorzugsweise mit Triethylaluminium, zu versetzen, zu filtern und zu trocknen.

Zur Herstellung des geträgerten Katalysatorkomplexes geht man 5 vorzugsweise so vor, daß man den Metallocenkomplex der allgemeinen Formel II mit Lösungsmittel versetzt, insbesondere mit Toluol, und hierzu eine Lösung von oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV gibt, vorzugsweise 10 Methylalumoxan, wobei als Lösungsmittel insbesondere dasjenige verwendet wird, welches auch beim Metallocenkomplex eingesetzt wurde, also bevorzugt Toluol. Anschließend wird das Trägermaterial zugegeben, wobei das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Trägermaterial 10:1 bis 1000:1 ausmacht, bevorzugt 100:1 bis 15 500:1. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein Katalysatorpulver.

Die eigentliche Polymerisation wird in der ersten Stufe bevorzugt in der Gasphase durchgeführt, wobei man üblicherweise in einem Autoklaven Polypropylengrieß vorlegt und mit Trialkylaluminium, 20 vorzugsweise Triethylaluminium, welches als Cokatalysator dient, versetzt. Das Gewichtsverhältnis von Polypropylengrieß zu Trialkylaluminium beträgt i.a. 10:1 bis 10 000:1, bevorzugt 20:1 bis 200:1. Anschließend gibt man 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Trialkylaluminium, an Trägerkatalysator zu, heizt auf Temperatur- 25 ren bis 100°C, bevorzugt 70°C, auf und erhöht den Innendruck durch Propylenzufuhr bis auf 50 bar, vorzugsweise auf 28 bar. Danach erfolgt die eigentliche Polymerisation, wobei verbrauchtes Propylen kontinuierlich durch neues Propylen ersetzt wird. Für den Fall, daß das in der ersten Polymerisationsstufe erhaltene 30 Polymerisat a) noch weitere C₂-C₁₀-Alk-1-ene enthält, wird entsprechend kontinuierlich ein Gemisch aus Propylen und einem oder mehreren weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen hinzugefügt, wobei das Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und den weiteren 35 C₂-C₁₀-Alk-1-enen bei 10:1 bis 10 000:1, bevorzugt bei 20:1 bis 5000:1 liegt.

In Anwesenheit des in der ersten Polymerisationsstufe verwendeten Metallocenkatalysators erfolgt danach in der zweiten Polymerisationsstufe die Herstellung des Copolymerisats b), üblicherweise 40 in Gegenwart des Polymerisats a). Dazu wird vorzugsweise das Polymerisat a) zusammen mit dem Metallocenkatalysatorsystem aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe übergeführt, wo ein Gemisch aus Propylen und einem oder mehreren C₂-C₁₀-Alk-1-enen hinzupolymerisiert wird. Dabei 45 kann es sich empfehlen, weitere Metallocenkatalysatoren der allgemeinen Formel II sowie gegebenenfalls auch Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV hinzuzufügen. Hierbei arbei-

10

tet man üblicherweise bei einem Druck von 5 bis 40 bar, insbesondere von 10 bis 40 bar, sowie einer Temperatur von 30 bis 80°C, insbesondere von 40 bis 75°C, wobei die verbrauchten Comonomere kontinuierlich durch neue Comonomere ersetzt werden. Dabei ist 5 vorzugsweise ein Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und dem oder den weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen von 0,01:1 bis 100:1, insbesondere von 0,05 bis 20:1 einzustellen. Durch Veränderung des Partialdruckverhältnisses sowie durch Hinzufügen eines anderen C₂-C₁₀-Alk-1-ens können in der zweiten Polymerisationsstufe unter 10 Umständen auch zwei oder mehrere verschiedene Copolymerisate b) hergestellt werden. Nach beendeter Polymerisation wird der Autoklav entspannt.

Neben einem Autoklaven kann das zu den erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisaten führende Verfahren auch in anderen üblichen Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in einer Reaktorkaskade. Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich, halbkontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgeführt werden.

20 Das Molekulargewicht der dabei erhältlichen Polymerisate kann wie üblich durch Zugabe von Reglern, insbesondere von Wasserstoff kontrolliert werden. Weiterhin ist es möglich, Inertgase wie Stickstoff oder Argon mitzuverwenden.

25 Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylen weisen einen abgesenkten Schmelzpunkt, eine enge Molmassenverteilung M_w/M_n (Verhältnis Gewichtsmittel der Molmasse $-M_w-$ zum Zahlenmittel der Molmasse $-M_n-$) sowie eine hohe mechanische Formbeständigkeit auf, was insbesondere in Form von hohen Steifigkeitswerten zum Ausdruck kommt. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate lassen sich gut verarbeiten, sind in vielen Bereichen anwendbar und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

35 Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung des Trägermaterials

40 Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20 - 45 µm) in 200 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur während 30 min 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die 45 Temperatur auf 44°C an. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet.

11

b) Herstellung der geträgerten Metallocenkomponente

Zu 50 μmol Dimethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]-indenyl)zirkondichlorid (29 mg) in 20 ml Toluol wurden 13,1 ml 5 (20 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. Witco GmbH) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 5 g des Trägermaterials zugegeben und weitere 30 min gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Stunden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut riesel-10 fähiges Katalysatorpulver.

c) Polymerisation

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven 15 wurden nacheinander 50 g Polypropylengrieß und 4,8 ml Triethyl-aluminium (1 molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Reaktor gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf 70°C aufgeheizt und 20 gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Propylenzufuhr bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde 1,5 Stunden polymerisiert, wobei durch die automatische Druckregelung Frisch-propylen nachgeführt wurde.

25 Anschließend wurde in der zweiten Polymerisationsstufe Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Hierzu wurde der Druck auf 7,5 bar entspannt, danach durch Ethylenzufuhr zunächst auf 15 bar erhöht und anschließend auf 9,5 bar eingestellt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde ein Gemisch aus Propylen und Ethylen 30 kontinuierlich in der Gasphase polymerisiert, wobei ein Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und Ethylen von 1:1 eingehalten wurde. Die Polymerisationstemperatur betrug 70°C. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Blockcopolymerisat danach im Stickstoffstrom ausgetragen.

Beispiel 2

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der 40 zweiten Polymerisationsstufe anstelle von 30 Minuten nur 15 Minuten polymerisierte.

Beispiel 3

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der ersten Polymerisationsstufe anstelle von 90 Minuten nur 60 Minuten lang polymerisierte.

Beispiel 4

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der ersten Polymerisationsstufe anstelle von 90 Minuten nur 60 Minuten und in der zweiten Polymerisationsstufe anstelle von 30 Minuten 45 Minuten lang polymerisierte.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der mehrphasigen Blockcopolymerivate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Viskosität wurde mittels eines Viskosimeters nach Ubbelohde bestimmt, der Gewichtsmittelwert \bar{M}_w und der Zahlenmittelwert \bar{M}_n durch Gelpermeationschromatographie und der Schmelzpunkt durch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry). Die Bestimmung des G-Modul erfolgte nach DIN 53455.

Tabelle

25	Beispiel	1	2	3	4
	<u>Atomverhältnis</u> Aluminium:Zirkonium	800:1	800:1	800:1	800:1
30	<u>Anteil Polymerisat a)</u> am Blockcopolymerisat [Gew.-%]	80	90	60	50
	<u>Anteil Copolymerisat b)</u> am Blockcopolymerisat [Gew.-%]	20	10	40	50
35	<u>Produktivität</u> Menge Polymerisat/Menge Trägerkatalysator	2750	3210	2530	2995
	<u>Ausbeute [g]</u>	1833	2140	1687	1997
	<u>Gewichtsmittel (\bar{M}_w)</u>	376000	310000	401000	417000
40	<u>Molmassenverhältnis</u> (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	1,87	1,83	1,98	2,01
	<u>Schmelzpunkt [°C]</u>	144,2	145,6	143,2	143,1
	<u>Steifigkeit (G-Modul)</u> [N/mm ²]	675	770	515	410

Patentansprüche

1. Mehrphasige Blockcopolymerivate des Propylens, aus
 - 5 a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene,
 - b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene,

10 wobei die mehrphasigen Blockcopolymerivate einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

15

$$G\text{-Modul} > 800 \cdot \frac{M_a}{M_{co}} \quad (I)$$

20 worin M_a) für die Menge des Propylenpolymerisats a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht.

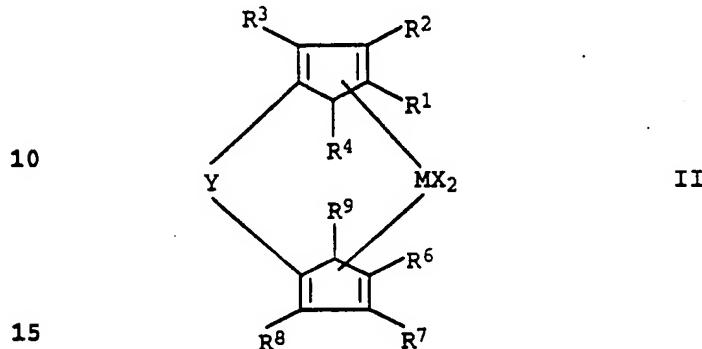
2. Mehrphasige Blockcopolymerivate nach Anspruch 1 mit einem Schmelzflußindex von 0,1 bis 100 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg.
- 25 3. Mehrphasige Blockcopolymerivate nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend 20 bis 98 Gew.-% des Polymerisats a) und 2 bis 80 Gew.-% des Copolymerisats b).
- 30 4. Mehrphasige Blockcopolymerivate nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend pro 100 Gew.-Teile des mehrphasigen Blockcopolymerisats 0,01 bis 5 Gew.-Teile eines Nukleierungsmittels.
- 35 5. Mehrphasige Blockcopolymerivate nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Polymerisat a) ein Propylenhomopolymerisat ist.
- 40 6. Mehrphasige Blockcopolymerivate nach den Ansprüchen 1 bis 5, erhältlich durch mehrstufige Polymerisation von Propylen und gegebenenfalls weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen in Gegenwart von Katalysatorsystemen, die als aktive Bestandteile Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthalten.

45

14

7. Mehrphasige Blockcopolymere nach Anspruch 6, wobei als Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel II:

5



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

25

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁵,

30

R⁵ wobei R⁵ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

35

R¹ bis R⁴ R¹ bis R⁴ und R⁶ bis R⁹ Wasserstoff, C₁ bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits C₁- bis C₁₀-Alkyle als Substituenten tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁰)₃ mit

40

R¹⁰ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

45

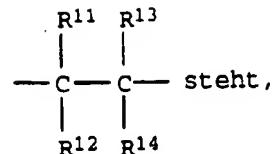
15

Y

für $R^{11}R^{12}Z$ <

5

oder



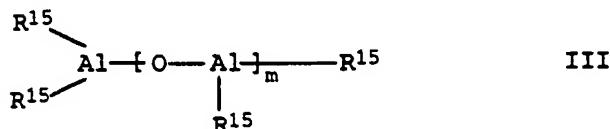
wobei Z Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

10 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können,

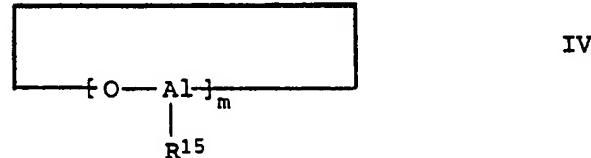
15

eingesetzt werden und als oligomere Aluminiumoxidverbindungen offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV

20



25



30

wobei R^{15} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

35 8. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Block-copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man in einer ersten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer C_2 - C_{10} -Alk-1-ene, polymerisiert und dem daraus erhältlichen Polymerisat a) anschließend in einer zweiten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar ein Gemisch aus Propylen und weiteren C_2 - C_{10} -Alk-1-enen hinzupolymerisiert.

45

16

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man die Polymerisation in der ersten und in der zweiten Polymerisationsstufe in der Gasphase durchführt.
- 5 10. Verwendung der mehrphasigen Blockcopolymerivate des Propylens gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
11. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den mehr-
10 phasigen Blockcopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nat. application No
PCT/EP 94/01591A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08F297/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 30 429 (BASF AG) 18 March 1993 see claims 1-8; examples ---	1-11
X	EP,A,0 433 990 (HOECHST AG.) 26 June 1991 see page 2, line 6; examples 1,2,5 see page 8, line 53 ---	1-11
X	EP,A,0 373 660 (HILMONT INC.) 20 June 1990 see claims; examples; tables ---	1-5
A	EP,A,0 433 986 (HOECHST AG.) 26 June 1991 -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 1994

Date of mailing of the international search report

14.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte... Application No

PCT/EP 94/01591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4130429	18-03-93	WO-A-	9306145	01-04-93
EP-A-0433990	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- US-A-	3942364 647433 6830190 5280074	27-06-91 24-03-94 27-06-91 18-01-94
EP-A-0373660	20-06-90	AU-B- AU-A- CA-A- CN-A- IL-A- JP-A- US-A-	616330 4676389 2005537 1045983 92654 2258854 5298561	24-10-91 21-06-90 14-06-90 10-10-90 12-04-94 19-10-90 29-03-94
EP-A-0433986	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	3942365 646826 6830090 4114050 5232993	27-06-91 10-03-94 27-06-91 15-04-92 03-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Patentanzeichen

PCT/EP 94/01591

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08F297/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,41 30 429 (BASF AG) 18. März 1993 siehe Ansprüche 1-8; Beispiele ---	1-11
X	EP,A,0 433 990 (HOECHST AG.) 26. Juni 1991 siehe Seite 2, Zeile 6; Beispiele 1,2,5 siehe Seite 8, Zeile 53 ---	1-11
X	EP,A,0 373 660 (HILMONT INC.) 20. Juni 1990 siehe Ansprüche; Beispiele; Tabellen ---	1-5
A	EP,A,0 433 986 (HOECHST AG.) 26. Juni 1991 -----	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

*1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. September 1994	14.09.94
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 94/01591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4130429	18-03-93	WO-A-	9306145	01-04-93
EP-A-0433990	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- US-A-	3942364 647433 6830190 5280074	27-06-91 24-03-94 27-06-91 18-01-94
EP-A-0373660	20-06-90	AU-B- AU-A- CA-A- CN-A- IL-A- JP-A- US-A-	616330 4676389 2005537 1045983 92654 2258854 5298561	24-10-91 21-06-90 14-06-90 10-10-90 12-04-94 19-10-90 29-03-94
EP-A-0433986	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	3942365 646826 6830090 4114050 5232993	27-06-91 10-03-94 27-06-91 15-04-92 03-08-93

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.